

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06271892  
PUBLICATION DATE : 27-09-94

APPLICATION DATE : 22-03-93  
APPLICATION NUMBER : 05061752

APPLICANT : SHOWA SANGYO CO LTD;

INVENTOR : KATO HISASHI;

INT.CL. : C11B 15/00 A23D 9/00 A23L 1/03 A61K 47/42 C09K 15/34 C11B 5/00 // C07C 69/587

TITLE : METHOD FOR SOLIDIFYING HIGHLY UNSATURATED FATTY ACIDS

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the method for solidifying highly unsaturated fatty acids and for solidifying and stabilizing fats and oils containing highly unsaturated fatty acids and their hydrolysates highly liable to be oxidized and deteriorated, capable of safely processing the fatty acids at low costs, and capable of imparting shapes and properties easily used to the applications for foods, feeds, medicines, etc.

CONSTITUTION: This method for solidifying highly unsaturated fatty acids comprises heating, mixing and kneading Tween and a lipid composed of one or more kinds selected from highly unsaturated fatty acid-containing fats and oils, highly unsaturated fatty acid-containing diglycerides, highly unsaturated fatty acid monoglycerides, and free highly unsaturated fatty acids.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-271892

(43) 公開日 平成6年(1994)9月27日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 B 15/00		2115-4H		
A 2 3 D 9/00	5 1 6			
A 2 3 L 1/03		2121-4B		
A 6 1 K 47/42		K 7433-4C		
C 0 9 K 15/34				

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-61752

(22) 出願日 平成5年(1993)3月22日

(71) 出願人 000187079

昭和産業株式会社

東京都千代田区内神田2丁目2番1号

(72) 発明者 山田 浩司

千葉県船橋市日の出2-20-2 昭和産業  
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 高橋 秀和

千葉県船橋市日の出2-20-2 昭和産業  
株式会社総合研究所内

(72) 発明者 矢内 徳正

千葉県船橋市日の出2-20-2 昭和産業  
株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 佐々木 功 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高度不飽和脂肪酸類の固化方法

(57) 【要約】

【目的】 酸化劣敗の激しい高度不飽和脂肪酸を含む油脂やその加水分解物を固化して安定化する方法であって、安全かつ低コストで加工することができ、食品、飼料、医薬品等の用途に使いやすい形状並びに性質を付与することができる高度不飽和脂肪酸類の固化方法を提供すること。

【構成】 高度不飽和脂肪酸含有油脂、高度不飽和脂肪酸含有ジグリセリド、高度不飽和脂肪酸モノグリセリド、高度不飽和遊離脂肪酸から選択される1種または2種以上から構成される脂質とツェインを加熱しながら混合・混練処理することからなる高度不飽和脂肪酸類の固化方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高度不飽和脂肪酸含有油脂、高度不飽和脂肪酸含有ジグリセリド、高度不飽和脂肪酸モノグリセリド、高度不飽和遊離脂肪酸から選択される1種または2種以上から構成される脂質とツェインを加熱しながら混合・混練処理をすることを特徴とする高度不飽和脂肪酸類の固化方法。

【請求項2】 高度不飽和脂肪酸含有油脂が、魚油である請求項1に記載の高度不飽和脂肪酸類の固化方法。

【請求項3】 高度不飽和脂肪酸が、ドコサヘキサエン酸またはエイコサペンタエン酸である請求項1に記載の高度不飽和脂肪酸類の固化方法。

【請求項4】 加熱しながら混合・混練処理をする際に、水分を添加して処理することを特徴とする請求項1に記載の高度不飽和脂肪酸類の固化方法。

【請求項5】 高度不飽和脂肪酸含有油脂、高度不飽和脂肪酸含有ジグリセリド、高度不飽和脂肪酸モノグリセリド、高度不飽和遊離脂肪酸から選択される1種または2種以上から構成される脂質とツェインを加熱しながら混合・混練処理をする工程と、前工程で得られた混練物をブロック状、スティック状、フレーク状、チップ状、粉末状から選択される1種以上の形態に調製する工程からなることを特徴とする高度不飽和脂肪酸類の固化方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高度不飽和脂肪酸類の固化方法に関するものであり、特に酸化劣敗の激しい高度不飽和脂肪酸を含む油脂並びにその加水分解物を安定化する固化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 魚油等のように特に不飽和度の高い脂肪酸を多量に含有する油やその遊離脂肪酸、さらに目的の脂肪酸を濃縮してエチルエステル化したものは、様々な生理作用、例えば目の疲れをとる、血中脂質の改善、記憶・反射応答の向上等の作用があると報告され、健康食品や医薬品として利用増加が期待されている。

【0003】 ところが、これらの油や遊離脂肪酸およびそのエステル類は、酸化による変敗とこれに伴う悪臭の発生が保存上の重大な問題となっている。そして、酸化の防止方法としては、窒素封入のほか、酸化防止剤としてトコフェロール、カテキンおよびレシチンといった天然物や用途に応じてDHT等の合成品が使われる。これらの方法によれば酸化防止の改善効果は見られるものの、一般の植物油脂のように安定ではないのが現状である。一方、油脂類の粉末化は食品としての用途を広げる上で必要な加工である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 不飽和脂肪酸類の固化方法の従来技術として、(1)特開平3-50293号公報に開示

されたものは、ツェインの加水分解物を抗酸化剤であるトコフェロールの安定化剤としているが、油分の酸化を防止するトコフェロールの効果がわずかに向上するにとどまっている。そして、ツェインを抗酸化成分として使用するものとしては、(2)特開平3-50292号、(3)J. Agric. Food Chem., Vol.39, 351-355(1991)および(4)Agric. Biol. Chem., Vol.51 3301-3307(1987)等が開示されている。

【0005】 上記(2)の公報では、エイコサペンタエン酸(以下EPAという)を25%含む魚油1重量部に対して、ツェインを9重量部使用し攪拌混合した試験例が開示されている。この混合物は粉末状で、毎日徐々に酸素が消費され酸化の進行が認められている。そして上記(3)の文献に開示された技術によれば、リノール酸メチル1重量部の有機溶剤溶液(エチルエーテル9重量部)に対してツェインを9重量部加えて攪拌混合し、脱溶剤後、水分活性の高い環境で加温することにより、ツェインがある程度溶融して樹脂状のブロックになる。これは樹脂状のブロックであるため、表面積が小さく、ツェインと油脂との接触が増加することから、安定性の向上が見られる。しかし、ブロック状に固まるまでに、数日以上以上の時間が必要になることと、静置の状態で酸化安定性の高い脂肪酸類含有ツェインを作るには、脂肪酸類を予め均一に分布させる必要があり、油脂や脂肪酸に対するツェインの割合を多くする必要がある。

【0006】 次に上記(4)の文献では、ツェインのエタノール溶液にリノール酸をツェインの4分の1の割合で混合し、噴霧乾燥してリノール酸の粉末化を行っている。この方法では、ツェインのエタノール溶液は粘度が高くなり易いので、固形分7%の溶液を噴霧乾燥している。また、噴霧乾燥時にツェインの粉末が付着し易いので、乾燥塔内に付着して作業性が低下したり、多量のエタノールを噴霧乾燥するので、トラップする場合はコストが高くなり、放散する場合は安全性等が問題となる。一方、粉末化に関しては、澱粉等に含浸させたり、サイクロデキストリンで包接したりする種々の方法が検討されている。これらの方法により粉末化することはできるが、酸化安定性が不十分である。さらに、特願平4-346090号公報に開示された技術では、油脂類を予め加水分解して脂肪酸、モノグリセリド、ジグリセリドを調製する必要がある、エタノールのような可燃物を用いる必要があり、安全性に関して設備的な制約を受けたり、エタノールの回収設備、費用等が必要となる。

【0007】 本発明は、上記の従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、酸化劣敗の激しい高度不飽和脂肪酸を含む油脂やその加水分解物を固化して安定化する方法であって、安全かつ低コストで加工することができ、食品、飼料、医薬品等の用途に使いやすい形状並びに性質を付与することができる高度不飽和脂肪酸類の固化方法である。

【0008】

【課題を解決するための手段および作用】本発明者は、上記の課題の解決について鋭意検討したところ、高度不飽和脂肪酸を含む油脂やその加水分解物からなる脂質とツェインを加熱しながら混合・混練して固化することにより、乾燥固化後の酸化劣敗が殆ど起こらないことを見出した。

【0009】本発明は上記の知見に基づくものであり、その要旨は、高度不飽和脂肪酸含有油脂、高度不飽和脂肪酸含有ジグリセリド、高度不飽和脂肪酸モノグリセリド、高度不飽和遊離脂肪酸から選択される1種または2種以上から構成される脂質とツェインを加熱しながら混合・混練処理をすることを特徴とする高度不飽和脂肪酸類の固化方法である。

【0010】本発明において処理対象とされる脂質としては、魚油等のように特に不飽和度の高い脂肪酸を多量に含有する油、さらにその加水分解で得られる物である。この加水分解物としては、高度不飽和脂肪酸含有ジグリセリド、高度不飽和脂肪酸モノグリセリド、高度不飽和遊離脂肪酸およびこれらの混合物、さらにはビタミンA等も含まれる脂質である。さらに、高度不飽和遊離脂肪酸としては、ドコサヘキサエン酸(以下DHAという)、EPAを挙げることができる。

【0011】上記の脂質とツェインの配合割合は、脂質1部に対してツェイン0.5～1.0部の割合で配合することが望ましい。また、できるだけ混練装置内に窒素等の不活性ガスを注入して置換等を行うことにより、酸化劣敗を防止することが望ましい。そして、処理温度は25～180℃の範囲であることが好ましい。25℃以下ではツェインの溶融が起こりにくく、180℃以上ではツェインが変質するからであり、処理時間の短縮化を考慮すると60℃以上であることが好ましい。さらに、脂質とツェインとを加熱しながら混合・混練処理する際には、必要に応じて加水を行うことが望ましい。そして、水分としてはツェイン100重量部に対して3～150重量部が適切である。ツェインの溶融温度はある程度までは水分の多いほど低温となり、脂肪酸の劣化を避けることができ、しかも混練時のトルクが小さくなり、大量の脂質を均一に混和することができるからである。

【0012】そして、上記の脂質とツェインとを加熱しながら混合・混練処理を行うことにより、その成分である不飽和脂肪酸が極めて酸化しにくい固体を製造することができる。本発明においては、混練操作を行わないと脂質の分離が著しく、また分離しなくても均一に分散しにくいいため、酸化防止効果が充分現れない。ここでツェインの酸化防止作用は、単に脂質を被覆することによるものではなく、ツェインと脂質が均一に混合し、分子レベルで接近していることが大切である。本発明においてツェインと脂質を加熱しながら、高トルクで工業的手段で充分混練するには、二軸式ニーダーのようなパッチ操

作や、一軸式または多軸式のエクストルーダー等による連続操作が好ましい。そして、混合効率の高い混練装置を使うと、酸化安定に必要なツェインの量も相対的に減らすことができる。しかしながら、本発明において使用することができる装置は、上記のものに限定されるものではない。

【0013】さらに本発明においては、ツェインと脂質を加熱しながら混合・混練処理して得られた混練物を、その温度や水分または混練の条件によって、ブロック状、スティック状、フレーク状、チップ状、粉末状から選択される1種以上の形態に、公知の手段を用いて調製することができる。以下実施例に基づいて本発明を説明する。

【0014】

【実施例】

実施例1

下記の配合割合の原料を用いて、密閉型のバッチ式混練混合器を使用して、窒素充填下で下記の条件に従って混合・混練処理を行い、淡黄褐色の粉末および顆粒状の混合物を得た。そしてこの混合物をカッターミキサーで粉碎し、20メッシュ以下の粒度の顆粒を含む粉末63gを得た。

使用原料： ツェイン 40g

魚油脂肪酸 20g(DHA5g)

水 12g

処理温度： 80℃

処理時間： 20分

攪拌羽根： 非かみ合い式異方向異速度回転型

【0015】実施例2

下記の配合割合の原料を用いて、ラボプラストミル(東洋精機製作所(株)製)を使用して、下記の条件に従って混合・混練処理を行い、淡黄褐色の粉末が混じった小片を得た、これをピンミルで粉碎し、粉末96gを得た。

使用原料： ツェイン 60g

魚油 40g(DHA10g)

水 20g

処理温度： 90℃

処理時間： 15分

攪拌羽根： 非かみ合い式異方向異速度回転型

【0016】実施例3

下記の配合割合の原料混合物を用いて、小型二軸エクストルーダーを使用して、下記の条件に従って混合・混練処理を行った。押出し物は、乳白色で長さが5～100mmの粗な、湿ったペレットとして得られた。このペレットは乾燥後直ちに粉碎した。

使用原料： ツェイン/魚油(EPA30%) / 水=60/60/15の混合物

バレル： L=600mm、内径=30φ

バレル温度： 90℃

ダイ： 2φx10穴

(4)

特開平6-271892

5

6

スクリュウ： 同方向かみ合い型、

同回転数： 80rpm

処理量： 150g/hr

【0017】比較例1

下記の配合割合の原料を耐圧のガラス製瓶に入れて蓋をし、電子レンジで水の沸点まで加温し、40秒間加熱してツェインを完全に溶解させた。冷却後全体が一つの固まりとなったが、しみ出した油が分離し、上部に溜っていた。

使用原料： ツェイン 60g

魚油 40g(DHA10g)

水 20g

\*【0018】比較例2

下記の配合割合の原料をビーカーに入れて120℃で15分間オートクレーブにかけ、冷却後真空乾燥し、カッターミキサーで粉砕し、20メッシュ以下の顆粒を含む粉末を得た。

使用原料： ツェイン 180g

魚油脂肪酸 20g(DHA5g)

水 54g

【0019】実施例1、実施例2、実施例3並びに比較例2で得られたものを35℃で、暗所に1カ月間保存した後の過酸化物質価の変化を下に示す(検出限界2meq/kg)。

過酸化物質価(meq/kg)

	初発	35℃暗所に1カ月保存後
実施例1	2	3
実施例2	0	0
実施例3	2	0
比較例2	0	540

【0020】

【発明の効果】本発明は、高度不飽和脂肪酸含有油脂、高度不飽和脂肪酸含有ジグリセリド、高度不飽和脂肪酸モノグリセリド、高度不飽和遊離脂肪酸から選択される1種または2種以上から構成される脂質とツェインを加熱しながら混合・混練処理をすることからなる高度不飽和脂肪酸類の固化方法であるが、本発明によれば、酸化

劣敗の激しい高度不飽和脂肪酸を含む油脂やその加水分解物を固化して安定化することができるとともに、食品、飼料、医薬品工業で使いやすい形状や性状を付与することができる。また、連続して大量に工業生産することができ、かつエタノール等の有機溶媒を使用しないため、安全かつ低コストで加工することができる固化方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C11B 5/00

// C07C 69/587

識別記号

庁内整理番号

2115-4H

9279-4H

FI

技術表示箇所

(72)発明者 加藤 久

千葉県船橋市日の出2-20-2 昭和産業

株式会社総合研究所内